

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-182984

(43)Date of publication of application : 16.07.1996

(51)Int.Cl. C02F 1/28  
C02F 1/62

(21)Application number : 06-337714

(71)Applicant : TOTO LTD

(22)Date of filing : 28.12.1994

(72)Inventor : YASUDA MOTOI  
HATONO HIRONORI  
KITAZAKI SATOSHI  
IMASAKA TAKAO

## (54) REMOVAL OF HEAVY METAL ION FROM HEAVY METAL ION-CONTAINING WATER

## (57)Abstract:

PURPOSE: To remove heavy metal ions from a heavy metal ion-containing water within a short period and to miniaturize a device by bringing the heavy metal ion-containing water into contact with calcium phosphate based ceramic particles.

CONSTITUTION: The heavy metal ion-containing water is brought into contact with the calcium phosphate based ceramic particles. At this time, the ratio of the calcium phosphate based ceramic particles having  $\geq 50\mu\text{m}$  and  $\leq 10\text{mm}$  grain size is  $\geq 70\text{wt.}\%$  per whole particles. In a preferable condition, the heavy metal ion-containing water is passed through the calcium phosphate based ceramic particles in a space velocity of  $\geq 10\text{l/hr}$ . In the more preferable condition, the calcium phosphate based ceramic particles are a bone black. In this way, the time required to remove the heavy metal ion is shortened, a heavy metal removing device is miniaturized and the cost of the device is reduced.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 26.02.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 17.02.2004

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application  
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-182984

(43) 公開日 平成8年(1996)7月16日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 2 F	1/28	E		
		B		
	1/62	Z		

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平6-337714

(22) 出願日 平成6年(1994)12月28日

(71) 出願人 000010087

東陶機器株式会社

福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号

(72) 発明者 安田 基

北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 東陶機器株式会社内

(72) 発明者 鳩野 広典

北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 東陶機器株式会社内

(74) 代理人 弁理士 坂口 嘉彦

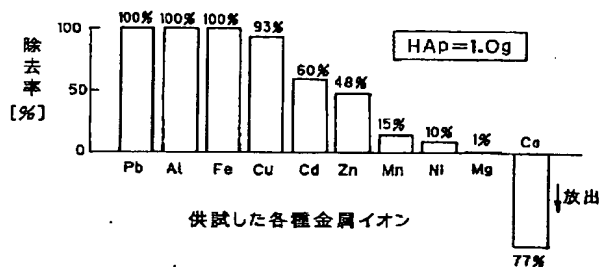
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 重金属イオン含有水から重金属イオンを除去する方法

(57) 【要約】

【目的】 鉛イオン含有水をキレート樹脂に接触させる方法に比べて、短時間で重金属イオン含有水から重金属イオンを除去でき、重金属除去装置を小型化でき、重金属除去装置の価格を低減できる、重金属イオン含有水から重金属イオンを除去する方法を提供する。

【構成】 重金属イオン含有水をリン酸カルシウム系セラミックス粒子と接触させる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 重金属イオン含有水をリン酸カルシウム系セラミックス粒子と接触させることを特徴とする重金属イオン含有水から重金属イオンを除去する方法。

【請求項 2】 リン酸カルシウム系セラミックス粒子の全量に占める粒径が  $50\mu\text{m}$  以上  $10\text{mm}$  以下のリン酸カルシウム系セラミックス粒子の割合が 70 重量%以上であることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】  $10/\text{時}$  以上の空間速度で重金属イオン含有水をリン酸カルシウム系セラミックス粒子に通水することを特徴とする請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】 リン酸カルシウム系セラミックス粒子は骨炭であることを特徴とする請求項 2 又は 3 に記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は重金属イオンを含有する水道水、廃水等から重金属イオンを除去する方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 重金属イオンを含有する水道水、廃水等から重金属イオンを除去する方法として、例えば鉛イオン含有水をキレート樹脂に接触させる方法（特開昭 63-54991 号公報）が知られている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 鉛イオン含有水をキレート樹脂に接触させる方法には、以下の問題点があった。

①キレート樹脂を充填した容器に鉛イオン含有水を通水して鉛イオンを除去する場合に、鉛イオン含有水の流水の空間速度（流体の容積速度を充填層の見掛けの容積で割った値）が増大すると鉛イオン除去性能が急激に低下するので、鉛イオン含有水の流水の空間速度を低く抑えざるを得ず、鉛除去に時間がかかる。

②キレート樹脂の鉛吸着量は少ないので、大きな容器に多量のキレート樹脂を充填する必要があり、鉛除去装置が大型化する。

③キレート樹脂は高価なので、鉛除去装置が高価なものとなる。本発明は上記問題に鑑みてなされたものであり、鉛イオン含有水をキレート樹脂に接触させる方法に比べて、短時間で重金属イオン含有水から重金属イオンを除去でき、重金属除去装置を小型化でき、重金属除去装置の価格を低減できる、重金属イオン含有水から重金属イオンを除去する方法を提供することを目的とする。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 上記課題を解決するために、本発明においては、重金属イオン含有水をリン酸カルシウム系セラミックス粒子と接触させることを特徴とする重金属イオン含有水から重金属イオンを除去する方法を提供する。本発明の好ましい態様においては、リン

酸カルシウム系セラミックス粒子の全量に占める粒径が  $50\mu\text{m}$  以上  $10\text{mm}$  以下のリン酸カルシウム系セラミックス粒子の割合が 70 重量%以上である。本発明の好ましい態様においては、 $10/\text{時}$  以上の空間速度で重金属イオン含有水をリン酸カルシウム系セラミックス粒子に通水する。本発明の好ましい態様においては、前記二つの態様において、リン酸カルシウム系セラミックス粒子は骨炭である。

## 【0005】

【作用】 本発明に係る重金属イオン含有水から重金属イオンを除去する方法においては、重金属イオン含有水をリン酸カルシウム系セラミックス粒子と接触させるので、

①リン酸カルシウム系セラミックス粒子を充填した容器に重金属イオン含有水を通水して重金属イオンを除去する場合に、重金属イオン含有水の流水の空間速度増大に伴う重金属除去性能の低下率が、キレート樹脂を充填した容器に重金属イオン含有水を通水して重金属イオンを除去する場合に比べて小さい。従って、キレート樹脂を充填した容器に重金属イオン含有水を通水して重金属イオンを除去する場合に比べて、重金属イオン含有水の流水の空間速度を増大させることができ、ひいては、重金属イオンの除去に要する時間を短縮できる。

②リン酸カルシウム系セラミックス粒子の重金属吸着量はキレート樹脂に比べて多いので、重金属イオン含有水をキレート樹脂に接触させる方法に比べて、重金属除去装置を小型化できる。

③リン酸カルシウム系セラミックス粒子はキレート樹脂に比べて安価なので、重金属イオン含有水をキレート樹脂に接触させる方法に比べて、重金属除去装置の価格を低減できる。

【0006】 リン酸カルシウム系セラミックス粒子の全量に占める粒径が  $50\mu\text{m}$  以上  $10\text{mm}$  以下のリン酸カルシウム系セラミックス粒子の割合が 70 重量%以上である場合には、低空間速度領域での通水抵抗の増加が抑制されるので、低空間速度領域でのリン酸カルシウム系セラミックス粒子への重金属金属含有水の通水により重金属金属含有水から重金属を除去でき、また、リン酸カルシウム系セラミックス粒子の単位体積当たりの重金属除去性能の低下が抑制されるので、重金属除去装置の大型化を防止できる。前段の方法において、 $10/\text{時}$  以上の空間速度で重金属イオン含有水をリン酸カルシウム系セラミックス粒子に通水することにより、重金属金属含有水から十分に重金属を除去できる。

## 【0007】

## 【実施例】

## (1) 第 1 実施例

超純水中に各種金属塩化物（A g については硝酸銀水溶液）を単独に投入して溶解させ、各金属塩化合物ごとに、金属元素濃度が  $10\text{mg}/\text{dm}^3$  の溶液を調製し

た。上記各溶液を塩酸（Agについては硝酸）又は水酸化ナトリウムによりpH3又はpH6.5に調整し、試験液（以下試験的に作った重金属イオン含有水を模擬鍍金廃液と呼ぶ）とした。各模擬鍍金廃液200cm<sup>3</sup>中にカラムクロマトグラフ用ハイドロキシアパタイト（HAp）（粒径46～149μm）を1.0g投入し、室温にて往復振盪機を用いて200cpmで1時間又は24時間振盪させた。振盪後、平均細孔径が10μmのメンブ\*

\* レンフィルターで各模擬鍍金廃液を濾過し、各濾過液中の金属元素濃度をICP発光分析装置を用いて定量した。定量結果を表1に示す。表1中、HApはハイドロキシアパタイトを意味し、NDは検出されなかったことを意味する。

【0008】

【表1】

金 属	試料 No.	処理条件		濃度 ppm	除去量 mg/g-HAp	金 属	試料 No.	処理条件		濃度 ppm	除去量 mg/g-HAp
		処理 時間	pH					処理 時間	pH		
Mg	原液			10.6		Zn	原液			11.9	
	Mg-01	1	6.5	9.4	0.24		Zn-01	1	6.5	1.7	2.04
	Mg-02	24	6.5	9.6	0.20		Zn-02	24	6.5	0.7	2.24
	Mg-03	24	3	10.1	0.10		Zn-03	24	3	1.9	2.00
Mn	原液			11.1		Cu	原液			10.8	
	Mn-01	1	6.5	4.2	1.38		Cu-01	1	6.5	ND	>2.16
	Mn-02	24	6.5	3.7	1.48		Cu-02	24	6.5	ND	>2.16
	Mn-03	24	3	5.8	1.06		Cu-03	24	3	0.2	2.12
Ni	原液			10.4		Cd	原液			10.7	
	Ni-01	1	6.5	6.8	0.72		Cd-01	1	6.5	0.2	2.10
	Ni-02	24	6.5	6.6	0.76		Cd-02	24	6.5	0.1	2.12
	Ni-03	24	3	8.6	0.36		Cd-03	24	3	0.3	2.08
Fe	原液			7.1		Al	原液			3.6	
	Fe-01	1	6.5	ND	>1.42		Al-01	1	6.5	ND	>0.72
	Fe-02	24	6.5	ND	>1.42		Al-02	24	6.5	ND	>0.72
	Fe-03	24	3	ND	>1.42		Al-03	24	3	ND	>0.72
Ag	原液			9.9		Pb	原液			10.0	
	Ag-01	1	6.5	8.1	0.36		Pb-01	1	6.5	ND	>2
	Ag-02	24	6.5	7.4	0.50		Pb-02	24	6.5	ND	>2
	Ag-03	24	3	8.8	0.22		Pb-03	24	3	ND	>2

【0009】表1から、ハイドロキシアパタイトが、酸性雰囲気中でも中性雰囲気中でも、各種重金属イオン含有水から重金属イオンを効率良く除去することが分かる。

【0010】（2）第2実施例

超純水中に各種金属塩化物（Agについては硝酸銀水溶液）を投入して溶解させ、鉛の濃度が0.5mg/dm<sup>3</sup>で、他の金属元素濃度が10mg/dm<sup>3</sup>の第1混合溶液と、鉛の濃度が0.05mg/dm<sup>3</sup>で、他の金属元素濃度が10mg/dm<sup>3</sup>の第2混合溶液とを調製した。第1混合溶液、第2混合溶液を水酸化ナトリウムによりpH6.5に調整し、第1模擬鍍金廃液、第2模擬鍍金廃液とした。第1模擬鍍金廃液200cm<sup>3</sup>中にカラムクロマトグラフ用ハイドロキシアパタイト（粒径46～149μm）を0.1g投入し、室温にて往復振盪機を用いて200cpmで1時間振盪させた。第2模擬鍍金廃液200cm<sup>3</sup>中にカラムクロマトグラフ用ハイドロキシアパタイト（HAp）（粒径46～149μm）を1.0g投入し、室温にて往復振盪機を用いて200cpmで1時間振盪させた。振盪後、平均細孔径が10μ

mのメンブレンフィルターで第1、第2模擬鍍金廃液を濾過し、各濾過液中の金属元素濃度をICP発光分析装置を用いて定量した。

【0011】定量の結果得られた、第1、第2模擬鍍金廃液中の各金属元素の除去率を図1、図2に示す。図1、図2から、ハイドロキシアパタイトが、各種重金属イオン混合含有水から、鉛に対する選択性を示すものの、各種重金属イオンを、比較的平均に除去することが分かる。

【0012】（3）第3実施例

市販の骨炭（鳴門化学製（ピーエスチャコール）、粒径150～250μmと、粒径500～1400μmの2種類）、キレート樹脂（三菱化成製（ダイヤイオンCR-20）、粒径300～1180μm）、活性炭（武田製薬製（WH2C）、粒径約500～2400μm）を、図3に示す実験装置のカラム1（内径25mm、カラム長100mm）に充填し、0.5mg/dm<sup>3</sup>の濃度で鉛イオンを含有するpH3の水道水から成る模擬鍍金廃液0.1dm<sup>3</sup>を、ピーカー2からチュービングポンプ3を介してカラム1に通水し、透過液をピーカー4

により回収した。ピーカー4に回収された透過液の鉛濃度をポテンシOMETリック・ストリッピング・アナリシスにより測定した。模擬鍍金廃液の流水の空間速度を10/時～2000/時の範囲で種々に変え、カラムに充填する濾過材と空間速度と透過液の鉛濃度との相関を調べた。

【0013】図4に実験結果を示す。図4において、縦軸のC/C<sub>0</sub>のCは透過液の鉛濃度であり、C<sub>0</sub>は原液である模擬鍍金廃液の鉛濃度(0.5mg/dm<sup>3</sup>)である。C/C<sub>0</sub>が小さいほど鉛除去性能が高いことになる。図4から分かるように、骨炭のC/C<sub>0</sub>は、空間速度が100/時以下では0であり、空間速度が100/時を超えると徐々に上昇するが、空間速度が2000/時に達しても未だ0.2程度にとどまっている。これに対して、キレート樹脂のC/C<sub>0</sub>は空間速度の増大に伴って急激に増大し、空間速度が50/時で0.4を超え、空間速度が500/時以上になると1を超える。すなわち空間速度が500/時以上になるとキレート樹脂は鉛除去性能を失い、吸着した鉛を放出する場合もある。また、活性炭のC/C<sub>0</sub>は、空間速度が100/時以下では骨炭と同様に0であるが、空間速度が100/時を超えると急激に増大し、空間速度が500/時以上になると1を超える。すなわち空間速度が500/時以上になると活性炭は鉛除去性能を失い、吸着した鉛を放出する場合もある。骨炭は粒径が150～250μmのものと、粒径が500～1400μmのものについて実験を行ったが、図4から、空間速度が100/時以下では両者の鉛除去性能に差が無いことが分かる。粒径が150～250μmのものについては、空間速度が500/時以上になると抵抗の増大によりカラム1への通水が困難になったので、500/時以上の空間速度領域ではデータをとっていない。

【0014】なお、骨炭の粒径については、50μm未満の場合は、低空間速度領域においても抵抗が増大するので、実用的でない。他方、骨炭の粒径が10mmを超\*

濾過材	粒径(μm)	空間速度(1/時)	鉛吸着量(mg/dm <sup>3</sup> -濾過材)
骨炭	500～1400	500	1.570
骨炭	150～250	100	3.770
キレート樹脂	300～1180	10	305

【0017】表2から、骨炭の鉛吸着量は、空間速度がキレート樹脂に比べて高いにも係わらず、キレート樹脂の鉛吸着量の5倍以上あることが分かる。

【0018】第3、第4実施例から以下が分かる。

①骨炭を充填した容器に鉛イオン含有水を通水して鉛イオンを除去する場合に、鉛イオン含有水の流水の空間速度増大に伴う鉛除去性能の低下率が、キレート樹脂を充填した容器に鉛イオン含有水を通水して鉛イオンを除去する場合に比べて小さい。従って、骨炭を充填した容器に鉛イオン含有水を通水して鉛イオンを除去する場合に

\*えると、単位体積当たりの鉛除去性能が著しく低下し、鉛除去装置の大型化を招来するので、実用的でない。骨炭の全量に対して、50μm以上10mm以下の粒径の骨炭が70重量%以上含有されている場合には、低空間速度領域における抵抗増大が抑制され、単位体積当たりの鉛除去性能の顕著な低下も抑制される。従って骨炭の全量に対して、50μm以上10mm以下の粒径の骨炭が70重量%以上含有されていることが望ましい。

【0015】(4)第4実施例

10 市販の骨炭(鳴門化学製(ピーエスチャコール)、粒径150～250μmと、粒径500～1400μmの2種類)を、図3に示す実験装置のカラム1(内径25mm、カラム長100mm)に充填し、0.5mg/dm<sup>3</sup>の濃度で鉛イオンを含有するpH3の水道水から成る模擬鍍金廃液0.1dm<sup>3</sup>を、粒径150～250μmの骨炭に対しては100/時の空間速度で、粒径500～1400μmの骨炭に対しては500/時の空間速度で、ピーカー2からチュービングポンプ3を介してカラム1に通水し、透過液をピーカー4により回収した。ピーカー4に回収された透過液の鉛濃度をポテンシOMETリック・ストリッピング・アナリシスにより測定した。市販のキレート樹脂(三菱化成製(ダイヤイオンCR-20)、粒径300～1180μm)を、図5に示す実験装置のカラム11(内径10mm、カラム長214mm)に充填し、0.5mg/dm<sup>3</sup>の濃度で鉛イオンを含有するpH3の水道水から成る模擬鍍金廃液0.1dm<sup>3</sup>を、10/時の空間速度で、ピーカー12からチュービングポンプ13を介してカラム11に通水し、透過液をピーカー14により回収した。ピーカー14に回収された透過液の鉛濃度をポテンシOMETリック・ストリッピング・アナリシスにより測定した。表2に実験結果を示す。

【0016】

【表2】

は、キレート樹脂を充填した容器に鉛イオン含有水を通水して鉛イオンを除去する場合に比べて、鉛イオン含有水の流水の空間速度を増大させることができ、ひいては、鉛イオンの除去に要する時間を短縮できる。

②骨炭の鉛吸着量はキレート樹脂に比べて多いので、鉛イオン含有水を骨炭に接触させる鉛イオン除去方法によれば、鉛イオン含有水をキレート樹脂に接触させる鉛イオン除去方法に比べて、鉛除去装置を小型化できる。

【0019】また、キレート樹脂の価格が約4,000円/dm<sup>3</sup>であるのに対し骨炭の価格は約200円/d

m<sup>3</sup>である。従って、鉛イオン含有水を骨炭に接触させる鉛イオン除去方法を採用した場合には、鉛イオン含有水をキレート樹脂に接触させる鉛イオン除去方法を採用する場合比べて、鉛除去装置の価格を低減できる。

【0020】以上本発明の実施例を説明したが、本発明は上記実施例に限定されるものではない。例えば、第3、第4実施例において、骨炭に代えて略同一粒径のハイドロキシアパタイト粒子を用いても、図4、表2と同様の結果が得られることを確認している。ハイドロキシアパタイト粒子もキレート樹脂に比べて安価である。第1、第2実施例では、重金属イオン含有水を貯水した容器にハイドロキシアパタイト粒子を投入した後容器を振盪して重金属イオンを除去し、第3、第4実施例では、骨炭が充填された容器に鉛イオン含有水を通水して鉛イオンを除去したが、重金属イオン含有水を貯水した容器にハイドロキシアパタイト粒子、骨炭を投入し、容器内の重金属イオン含有水を攪拌しても良く、或いはそのまま放置しても良い。また、上記実施例では、重金属イオン含有水をハイドロキシアパタイト粒子、骨炭と接触させたが、上記以外のリン酸カルシウム系セラミックス粒子、例えば第1リン酸カルシウム粒子、第2リン酸カルシウム粒子、リン酸三カルシウム粒子、リン酸四カルシウム粒子、リン酸八カルシウム粒子、ピロリン酸カルシウム粒子、天然骨粉等に重金属イオン含有水を接触させても良い。

【0021】

【効果】以上説明したごとく、本発明に係る重金属イオン含有水から重金属イオンを除去する方法においては、重金属イオン含有水をリン酸カルシウム系セラミックス粒子と接触させるので、

①リン酸カルシウム系セラミックス粒子を充填した容器に重金属イオン含有水を通水して重金属イオンを除去する場合に、重金属イオン含有水の流水の空間速度増大に伴う重金属除去性能の低下率が、キレート樹脂を充填した容器に重金属イオン含有水を通水して重金属イオンを除去する場合に比べて小さい。従って、キレート樹脂を充填した容器に重金属イオン含有水を通水して重金属イオンを除去する場合に比べて、重金属イオン含有水の流水の空間速度を増大させることができ、ひいては、重金属イオンの除去に要する時間を短縮できる。

\*②リン酸カルシウム系セラミックス粒子の重金属吸着量はキレート樹脂に比べて多いので、重金属イオン含有水をキレート樹脂に接触させる方法に比べて、重金属除去装置を小型化できる。

③リン酸カルシウム系セラミックス粒子はキレート樹脂に比べて安価なので、重金属イオン含有水をキレート樹脂に接触させる方法に比べて、重金属除去装置の価格を低減できる。

【0022】リン酸カルシウム系セラミックス粒子の全量に占める粒径が50μm以上10mm以下のリン酸カルシウム系セラミックス粒子の割合が70重量%以上である場合には、低空間速度領域での通水抵抗の増加が抑制されるので、低空間速度領域でのリン酸カルシウム系セラミックス粒子への重金属金属含有水の通水により重金属金属含有水から重金属を除去でき、また、リン酸カルシウム系セラミックス粒子の単位体積当たりの重金属除去性能の低下が抑制されるので、重金属除去装置の大型化を防止できる。前段の方法において、10/時以上の空間速度で重金属イオン含有水をリン酸カルシウム系セラミックス粒子に通水することにより、重金属金属含有水から十分に重金属を除去できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第2実施例に係る重金属除去実験により得られた、ハイドロキシアパタイト粒子による各種重金属の除去率を示す図である。

【図2】本発明の第2実施例に係る重金属除去実験により得られた、ハイドロキシアパタイト粒子による各種重金属の除去率を示す図である。

【図3】本発明の第3実施例に係る鉛除去実験の装置図である。

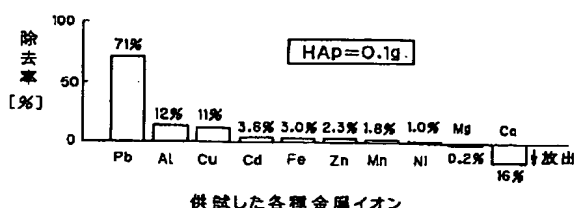
【図4】本発明の第3実施例に係る鉛除去実験により得られた、空間速度と骨炭の鉛除去性能との関係を示す図である。

【図5】本発明の第4実施例に係る鉛除去実験の装置図である。

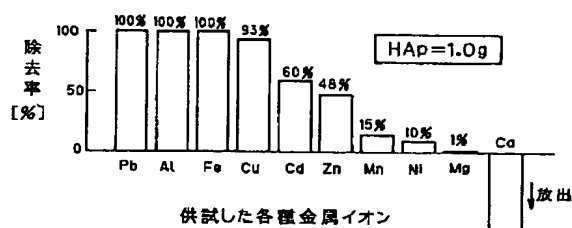
【符号の説明】

- 1、11 カラム
- 2、12 ビーカー
- 3、13 チュービングポンプ
- 4、14 ビーカー

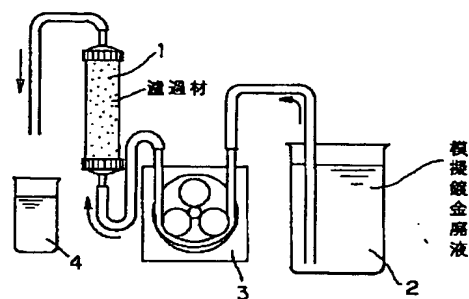
【図1】



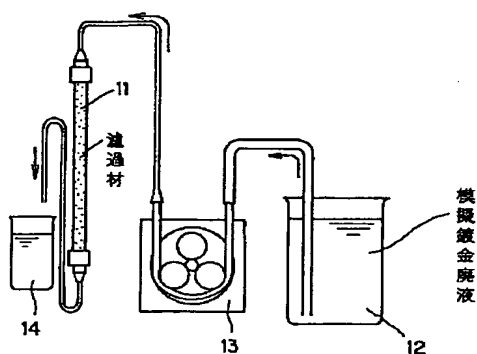
【図2】



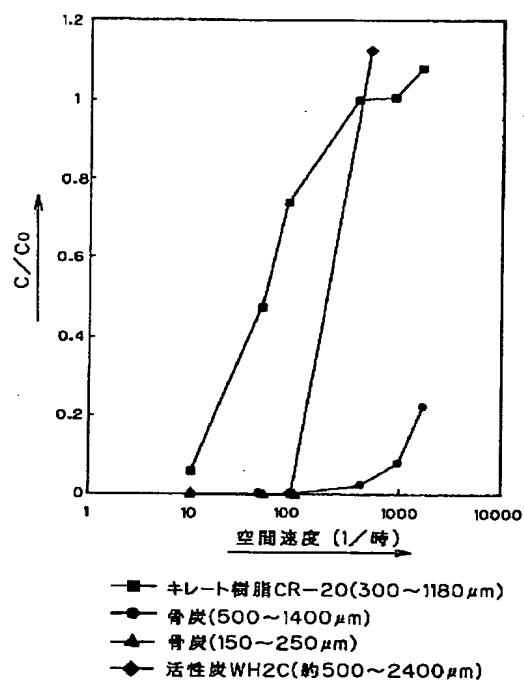
【図3】



【図5】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 北崎 聡  
北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 東  
陶機器株式会社内

(72)発明者 今坂 卓男  
北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 東  
陶機器株式会社内